



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 08 499 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 11 D 1/825
E 21 B 43/22

⑰ Aktenzeichen: 197 08 499.0
⑳ Anmeldetag: 3. 3. 97
㉑ Offenlegungstag: 10. 9. 98

DE 197 08 499 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Breuer, Wolfgang, Dr., 41352 Korschenbroich, DE;
Herold, Claus-Peter, Dr., 40822 Mettmann, DE

7

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Entfernung von bei der Erdölproduktion anfallenden festen Asphaltenrückständen

⑤⑤ Beschrieben wird die Verwendung von Fettsäureestern der allgemeinen Formel (I)
$$R^1-COO-(C_nH_{2n}O)_x-R^2$$

in der R^1 für einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen oder einen Rest $(CH_2)_m-COOR^4$ steht, wobei R^2 und R^4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, n eine Zahl von 2 oder 3 und m eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet und x gleich 0 ist oder für eine Zahl zwischen 1 und 12 steht, zum Entfernen fester Asphaltenrückstände von der Oberfläche von Produktionsanlagen oder der das Bohrloch umgebenden erdöhlhaltigen Formation bei der Erdölproduktion und -verarbeitung.

DE 197 08 499 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren sowie Mittel zur Entfernung von festen Asphaltenrückständen von der Oberfläche von Produktionsanlagen oder der das Bohrloch umgebenden Formation bei der Erdölproduktion und -verarbeitung, sowie die Verwendung bestimmter Fettsäureester für diesen Zweck.

Rohöl stellt eine komplexe Mischung verschiedener paraffinischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe dar, wobei die einzelnen Bestandteile sehr unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen. Bei der Destillation von Rohöl erhält man daher sowohl sehr leichtflüchtige, niedrigviskose Bestandteile als auch wachsartige, hochviskose Fraktionen. Zu dieser letzten Gruppe gehören Erdölharze und zum überwiegenden Anteil Asphaltene, die in der Ölphase kolloid-dispers vorliegen.

Die Asphaltene bestehen aus einer Mischung verschiedener, gesättigter, ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Naphthalinderivaten. Daneben findet man auch heterocyclische Kohlenwasserstoffe, die zum Teil auch komplexierte Metallionen enthalten. Weiterhin sind Asphaltene reich an Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung werden Asphaltene im allgemeinen über ihre Löslichkeit charakterisiert. So bezeichnet man die in Heptan oder Pentan unlösliche aber in Toluol lösliche Erdölfraction als Asphaltene, wobei das "Lösen" der Asphaltene einen komplexen Vorgang darstellt, für den bislang noch keine vollständige theoretische Beschreibung existiert (vgl. E.Y. Sheu, O.C. Mullins, *Asphaltenes Fundamentals and Applications*, Plenum Press, New York, 1995, Chapter I und Chapter III).

Asphaltene liegen in der Ölphase des Rohöls als Micellkolloide vor, wobei die einzelnen Micellen jeweils aus mehreren unterschiedlichen Molekülen bestehen. Die Micellen weisen je nach Temperatur und Zusammensetzung der Ölphase unterschiedliche Größen auf. So ist z. B. bekannt, daß leichtere aromatische Kohlenwasserstoffe im Rohöl die Asphalt-Micellen stabilisieren. Bei den Bedingungen der Erdölproduktion bzw. -förderung kommt es aber häufig zu einer Ausfällung der Asphaltene, was zur Bildung von hochviskosen, wachsartig bis festen Rückständen auf der Oberfläche der Produktionsanlagen und der das Bohrloch umgebenden erdölhaltigen Formation führt. Die Asphaltenrückstände verstopfen die Poren der Formation, was zu einer spürbaren Verringerung der Förderraten führt und im schlimmsten Fall eine Förderung vollständig unmöglich machen kann. Auch Asphaltenrückstände auf den Oberflächen der Produktionsanlagen, beispielsweise dem Förderrohr oder den Wänden des Casings von Pipelines oder Separatoren können die Förderung erheblich behindern.

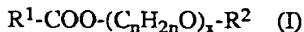
Es sind daher verschiedene Methoden bekannt, Asphaltenrückstände, die bei der Erdölproduktion auftreten, zu entfernen. So kann man die Rückstände mechanisch entfernen oder versuchen, sie mit heißem Mineralöl oder mit wäßrigen Tensidlösungen zu entfernen. Im allgemeinen wird man aber versuchen, die Rückstände mit geeigneten organischen Lösungsmitteln, insbesondere mit Benzol, Toluol oder Xylol aufzulösen. Da diese Verbindungen aber teilweise nicht ausreichende Löseeigenschaften aufweisen wurde nach Alternativen gesucht. Die Löseeigenschaften der o.g. Aromaten lassen sich z. B. gemäß der Lehre der US 5,504,063 durch Zugabe von bis zu 50 Vol.-% an bestimmten N-substituierten Imidazolin oder Kondensationsprodukten von Polyaminen mit Fettsäuren verbessern. Die US 5,382,728 schlägt dagegen eine spezielle Mischung aus gesättigten, aromatischen und polyaromatischen Kohlenwasserstoffen als geeignete Lösungsmittel für Asphaltenrückstände vor.

Allerdings ist der Einsatz dieser Lösungsmittel bzw. -gemische aufgrund ihrer niedrigen Flammpunkte, der hohen Flüchtigkeit und der hohen Kosten nicht in allen Fällen möglich. Außerdem wird aufgrund gestiegener Anforderungen an die Umweltverträglichkeit von Arbeitsmitteln und den Arbeitsschutz versucht, die Verwendung ökologisch bedenklicher und krebserregender Substanzen zu vermeiden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ökologisch unbedenkliche Alternativen zu den im Stand der Technik bekannten Lösungsmitteln für feste Asphaltenrückstände, wie sie bei der Erdölproduktion und -verarbeitung anfallen, zu finden.

Obwohl bislang bekannt war, daß es möglich ist mit polaren Flüssigkeiten, wie Alkoholen oder Estern Asphaltene auszufällen (H.-J. Neumann, I. Rahimian, G. Zenke, *Analytik der Asphaltene, Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie*, Band 39, Heft 2, 1986), wurde überraschenderweise gefunden, daß sich bestimmte Fettsäureester als Lösungsmittel für Asphaltenrückstände eignen.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von Fettsäureestern der allgemeinen Formel (I)



in der R^1 für einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen oder einen Rest $(CH_2)_m-COOR^4$ steht, wobei R^2 und R^4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, n eine Zahl von 2 oder 3 und m eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet und x gleich 0 ist oder für eine Zahl zwischen 1 und 12 steht, zum Entfernen fester Asphaltenrückstände von den Oberflächen von Produktionsanlagen oder der das Bohrloch umgebenden erdölhaltigen Formation bei der Erdölproduktion und -verarbeitung.

Unter Asphaltene werden im Rahmen dieser Anmeldung solche Bestandteile von Rohöl verstanden, die gemäß DIN 51 595 (Dez. 1983) beim Lösen des Erdöls mit dem 30fachen Volumen Heptan bei 18–28°C ausfallen und in Benzol löslich sind. Feste Asphaltenrückstände sind dabei solche Rückstände, die bei der jeweiligen Arbeitstemperatur, der die Oberfläche ausgesetzt ist, feste oder wachsartige Konsistenz aufweisen und zu mehr als 50 Gew.-% aus Asphaltene bestehen. Neben den Asphaltene können die festen Rückstände auch Erdölharze oder andere Feststoffe enthalten.

Die festen Asphaltenrückstände können sich bei der Erdölgewinnung auf den Oberflächen von Produktionsanlagen bilden, wobei unter Produktionsanlagen alle technischen Anlagen verstanden werden, die direkt mit dem Öl in Kontakt geraten. Dazu zählen beispielsweise verstanden werden, die direkt mit dem Öl in Kontakt geraten. Dazu zählen beispielsweise das Förderrohr, die Auskleidung des Bohrlochs, das sogenannte Casing, und alle sonstigen ölführenden Leitungen, Pipelines, Separatoren, Pumpen und Ventile. Mit Ausnahme des Casings besteht die Oberfläche dieser Produktionsanla-

gen üblicherweise aus Metall, insbesondere aus Stahl während das Casing in der Regel aus Beton besteht. Unter Produktionsanlagen werden aber auch die der eigentlichen Förderung nachgeschalteten Verarbeitungsschritte des Rohöls verstanden, beispielsweise bei der destillativen Aufarbeitung der Rohölfractionen. Auch beim Transport von Rohöl durch Pipelines oder dessen Lagerung können Asphaltentrückstände auftreten und damit die Produktion behindern.

Feste Asphaltentrückstände entstehen aber auch auf der Oberfläche der das Bohrloch umgebenden, erdölhaltigen Formation und verstopfen dort die Poren des Gesteins, was zu einer spürbaren Verringerung der Förderleistung führt.

Die Fettsäureester, die erfindungsgemäß zur Entfernung der festen Asphaltentrückstände verwendet werden, können nach allen dem Fachmann bekannten Methoden synthetisiert werden. Üblicherweise werden dazu Alkohol und Fettsäure in Gegenwart saurer oder basischer Katalysatoren, ggf. unter Druck, umgesetzt. Eine andere Möglichkeit zur Gewinnung von Fettsäureestern der allgemeinen Formel (I) ist die Umesterung natürlicher Fette und Öle mit Methanol in Gegenwart eines Katalysators. Geeignete natürliche Öle sind beispielsweise Raps-, Sonnenblumen-, Soja-, Lein- oder Kokosöl.

Geeignete Alkohole, die bei der Synthese der erfindungsgemäß verwendeten Ester eingesetzt werden können, sind entweder unverzweigt, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, oder verzweigt, wie iso-Propanol, iso-Butanol, 2-Methyl- oder 2-Ethylhexanol.

Als gesättigte Fettsäuren eignen sich die Capron-, Capryl-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- oder Behensäure. Ungesättigte Fettsäuren sind z. B. die Laurolein-, Palmitolein-, Öl-, Ricinol-, Linol- und Linolensäure. Neben den Monocarbonsäuren können auch Ester von Dicarbonsäuren, wie Malein-, Bernstein- oder Adipinsäure für die Synthese verwendet werden.

Geeignet sind auch technische Mischungen von Estern der Formel (I), die beispielsweise erhalten werden können, indem man die bei der destillativen Reinigung von Fettsäuremischungen anfallenden Vorlauffettsäuren verestert. Weiterhin können beliebige Mischungen von Estern der Formel (I) verwendet werden.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen und ist daher bevorzugt, Ester der allgemeinen Formel (I) zu verwenden, in der R^1 für einen Alkylrest mit 6 bis 10 C-Atomen und R^2 für einen Methylrest steht und x gleich 0 ist. Bevorzugt werden dabei Mischungen dieser Ester verwendet, die durch Veresterung von Vorlauffettsäuren mit 6 bis 10 C-Atomen mit Methanol gewonnen werden.

Neben den oben beschriebenen Fettsäureestern können auch Fettsäureesteralkoxylylate der allgemeinen Formel (I), in der n eine Zahl von 2 oder 3 und x eine Zahl von 1 bis 12 bedeutet, im Sinne der Erfindung verwendet werden. Derartige Verbindungen werden hergestellt, indem man Fettsäurederivate mit alkoxyliertem Methanol umsetzt oder durch eine heterogen katalysierte Direktalkoxylierung von Fettsäurealkylestern mit Alkylänoxid, insbesondere Ethylenoxid. Dieses Syntheseverfahren ist in WO 90/13533 und WO 91/15441 ausführlich beschrieben. Vorzugsweise werden solche Fettsäurealkylesteralkoxylylate der allgemeinen Formel (I) verwendet, bei denen R^1 für einen Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, R^2 für einen kurzkettigen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise einen Methylrest, steht und n gleich 2 und x eine Zahl zwischen 2 und 6 bedeutet.

Treten im Laufe der Erdölproduktion auf der Oberfläche von Förderanlagen oder der das Bohrloch umgebenden Formation Asphaltablagerungen auf, was sich üblicherweise in einem Sinken der Förderleistung bemerkbar macht, wird der betroffene Bereich der Produktionsanlage oder des Bohrlochs mit den Fettsäureestern in Kontakt gebracht. Zweckmäßigerweise wird man dazu die Ester in flüssiger Form bei Temperaturen von mindestens 50°C durch die Produktionsanlagen oder das Bohrloch pumpen, um die Ablagerungen zu entfernen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Entfernen von festen Asphaltentrückständen von der Oberfläche von Produktionsanlagen oder der das Bohrloch umgebenden erdölhaltigen Formation bei der Erdölproduktion und -verarbeitung, indem die Asphaltentrückstände mit einem Ester der Formel (I) in flüssiger Form und einer Temperatur von mindestens 50°C so lange in Kontakt gebracht werden, bis sich die Rückstände zumindest teilweise gelöst haben. Bei der Erdölförderung erkennt man dies z. B. daran, daß die Förderleistung wieder ansteigt. Dabei hängt es von der Menge der Asphaltablagerungen sowie von der Einsatztemperatur ab, in welcher Zeit die Ablagerung entfernt wird. Beispielsweise lösen sich die Asphaltablagerungen unter den Bedingungen wie sie auf der Oberfläche der erdölhaltigen Formation herrschen, nämlich hohem Druck und hohen Temperaturen (150 bis 300°C) schneller auf als beispielsweise Ablagerungen, die im Förderrohr auftreten, da dort niedrigere Temperaturen (< 100°C) vorherrschen. Unter Lösen des Rückstandes ist, wie bereits oben erläutert, ein komplexer Vorgang zu verstehen, bei dem die Asphaltene in Form von Micellen kolloidal in Lösung gehen.

Es ist möglich, aber aus Kostengründen nicht bevorzugt, die Produktionsanlagen nur mit flüssigem Ester zu spülen. Außerdem kann es je nach Einsatztemperatur und Schmelzpunkt der Ester bei der Lagerung des reinen Esters Viskositätsprobleme geben. Bei niedrigen Temperaturen, z. B. im Winter, müssen bei höherschmelzenden Verbindungen geheizte Tanks verwendet werden. Es ist daher bevorzugt, die Ester in Mischung mit einem geeigneten Lösungsmittel einzusetzen, um die geschilderten Probleme bei der Handhabung zu vermeiden. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Ester in Abmischung mit Rohöl oder Petroleum – der bei der Rohöldestillation bei 180–225°C übergehenden Fraktion – einzusetzen. Es sind prinzipiell beliebige Mischungen mit einem Gewichtsverhältnis Rohöl bzw. Petroleum : Ester zwischen 1 : 99 und 99 : 1 möglich. Bevorzugt in Sinne der vorliegenden Erfindung sind aber Mischungen mit bestimmten Anteilen an Estern.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ein flüssiges rohöl- oder petroleumhaltiges Mittel zur Entfernung von festen Asphaltentrückständen von der Oberfläche von Produktionsanlagen oder der das Bohrloch umgebenden erdölhaltigen Formation bei der Erdölproduktion und -verarbeitung, das mehr als 25 Gew.-% mindestens eines Fettsäureesters der allgemeinen Formel (I) enthält. Besonders bevorzugt sind rohöl- oder petroleumhaltige Mittel, die mehr als 50 Gew.-% an Estern der Formel (I) enthalten. Die Ester werden im Rohöl oder Petroleum gelöst oder dispergiert und können dann problemlos gelagert und eingesetzt werden. Neben Rohöl oder Petroleum und den Estern der Formel (I) können die Mittel auch noch andere Inhaltsstoffe enthalten, beispielsweise Korrosionsinhibitoren oder andere bekannte Lösemittel für Asphaltene, sowie die Ausfällung verhindernde Asphaltene-Inhibitoren, wie Imidoamide, Imidazoline oder aromatische Sulfonsäuren wie in US 5,504,063 beschrieben.

Weiterhin wird ein Verfahren zum Entfernen von festen Asphaltentrückständen von der Oberfläche von Produktions-

anlagen oder der das Bohrloch umgebenden erdölhaltigen Formation bei der Erdölproduktion und -verarbeitung beansprucht, wobei die Asphaltenablagerungen mit einem rohöl- oder petroleumhaltigen flüssigem Mittel mit einer Temperatur von mindestens 50°C, das mindestens 25 Gew.-% Ester der Formel (I) enthält, so lange in Kontakt gebracht werden, bis sich die Rückstände zumindest teilweise gelöst haben.

Beispiele

Ein definierte Menge eines Asphalten-Deposit (Rückstand der Laque-Raffinerie/Frankreich) wurde mit einer abgewogenen Menge eines Fettsäureesters A-D in einem Becherglas bei Temperaturen zwischen 50 und 110°C 1,5 Stunden gerührt. Anschließend wurden die Flüssigkeiten filtriert und der verbleibende Asphalten-Rückstand mit Heptan nachgewaschen. Aus dem Vergleich der eingewogenen Menge an Asphaltenen mit der Menge an filtriertem Asphalten-Rückstand wurde die Löslichkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Zum Nachweis der Asphaltene im Filtrat wurde das Filtrat gemäß DIN 51 595 (Dezember 1983) mit dem 30fachen Volumen an Heptan versetzt. Die Asphaltene fielen bestimmungsgemäß aus.

Ester:

A Rapsfettsäuremethylester

B C₆₋₁₀-Vorlauftettsäuremethylester

C C₁₂-Fettsäuremethylester ethoxyliert mit 6 Mol Ethylenoxid pro Mol Ester

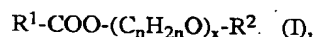
D C₈₋₁₄-Fettsäure-2-ethylhexylester.

Tabelle 1

Ester	Menge Asphalten [g]	Menge Ester [g]	Temperatur [°C]	Rückwaage Asphalten [g]	Löslichkeit [g Asphalten / 100g Ester]
A	5,1	69,2	55	1,9	4,6
B	8,1	55,0	105	3,7	8,0
C	5,3	44,9	110	4,5	1,5
D	4,1	60,5	105	2,4	2,8

Patentansprüche

1. Verwendung von Fettsäureestern der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ für einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen oder einen Rest (CH₂)_m-COOR⁴ steht, wobei R² und R⁴ unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, n eine Zahl von 2 oder 3 und m eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet und x gleich 0 ist oder für eine Zahl zwischen 1 und 12 steht, zum Entfernen fester Asphaltenrückstände von der Oberfläche von Produktionsanlagen oder der das Bohrloch umgebenden erdölhaltigen Formation bei der Erdölproduktion und -verarbeitung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ester der allgemeinen Formel (I) verwendet werden in der R¹ für einen Alkylrest mit 6 bis 10 C-Atomen und R² für einen Methylrest steht und x gleich 0 ist.

3. Verfahren zum Entfernen von festen Asphaltenrückständen von der Oberfläche von Produktionsanlagen oder der das Bohrloch umgebenden erdölhaltigen Formation bei der Erdölproduktion und -verarbeitung, dadurch gekennzeichnet, daß die Asphaltenrückstände mit einem Ester der Formel (I) gemäß Anspruch 1 in flüssiger Form bei Temperaturen von mindestens 50°C so lange in Kontakt gebracht werden, bis sich die Rückstände zumindest teilweise gelöst haben.

4. Rohöl- oder petroleumhaltiges Mittel zur Entfernung von festen Asphaltenrückständen von der Oberfläche von Produktionsanlagen oder der das Bohrloch umgebenden erdölhaltigen Formation bei der Erdölproduktion und -verarbeitung, enthaltend mehr als 25 Gew.-% mindestens eines Fettsäureesters der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1.

5. Mittel gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mehr als 50 Gew.-% mindestens eines Fettsäureesters der Formel (I) enthält.

6. Verfahren zum Entfernen von festen Asphaltenrückständen von der Oberfläche von Produktionsanlagen oder der das Bohrloch umgebenden erdölhaltigen Formation bei der Erdölproduktion und -verarbeitung, dadurch gekennzeichnet, daß die Asphaltenrückstände mit einem Mittel gemäß Anspruch 4 bei Temperaturen von mindestens 50°C so lange in Kontakt gebracht werden, bis sich die Rückstände zumindest teilweise gelöst haben.